ABBAUVERSUCHE MIT DIBROMMALEINSÄURE UND VERWANDTEN DICARBONSÄUREN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT VON

KARL HARTMANN

AUS AARAU

BASEL

FRIEDRICH REINHARDT, UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

1920

ABBAUVERSUCHE MIT DIBROMMALEINSÄURE UND VERWANDTEN DICARBONSÄUREN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT VON

KARL HARTMANN

AUS AARAU

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

BASEL

FRIEDRICH REINHARDT, UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

1920

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. Fr. Fichter.

Basel, den 6. Februar 1920.

Prof. Dr. *Matthies.*

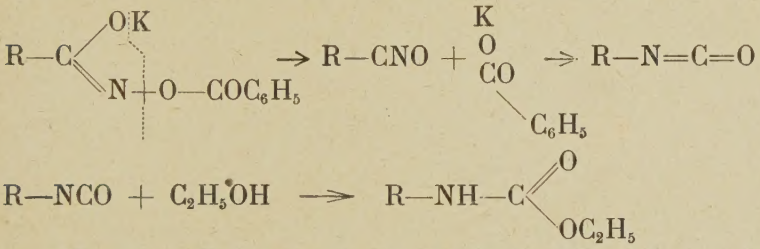
Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

Theoretischer Teil.

Der folgenden Arbeit lag der Gedanke zu Grunde, auf die Dibrommaleinsäure die bekannten Abbaumethoden anzuwenden, welche in der Regel eine Säure in das nächst niedrigere Amin verwandeln. Es war möglich, dass hiebei gebromte Aminoaethylenderivate erhalten würden, welche durch Bromentziehung weiterhin in das entsprechende Acetylen, beziehungsweise in ein Umwandlungsprodukt desselben übergeführt werden sollten.

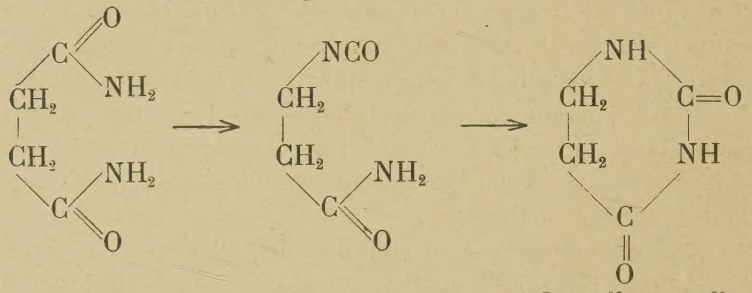
Zu diesem Zwecke stehen uns drei Methoden zur Verfügung, der Hofmannsche Abbau der Säureamide mit Brom und Alkali, die Methode von Curtius, welche über die Hydrazide und Azide führt und endlich die relativ weniger bekannte, von Lossen gefundene und von Thiele mit Pickard[1]) näher untersuchte Abbaumethode, nach welcher die Kalisalze benzoylierter Hydroxamsäuren beim Erhitzen benzoesaures Kalium abspalten, wobei der Rest des Moleküls nach Umlagerung in einen Isocyansäureester mit Alkohol in bekannter Weise den entsprechenden Karbaminsäureester liefert



Was die *Hofmannsche Methode* betrifft, gibt sie bei ungesättigten Amiden meist schlechte Resultate. Die Literatur hierüber, sowie eine Reihe neuer eigener Versuche hat Weerman[2]) neulich mitgeteilt. Bei der Dibrommaleinsäure war der Verlauf insofern nicht sicher vorauszusehen als sie sich gegen Halogen, überhaupt gegen negative Addenden gesättigt verhält. Am ehesten war bei ihr als einer zwei-

[1]) A **309** 189 [1899].
[2]) A **401** 1 [1913].

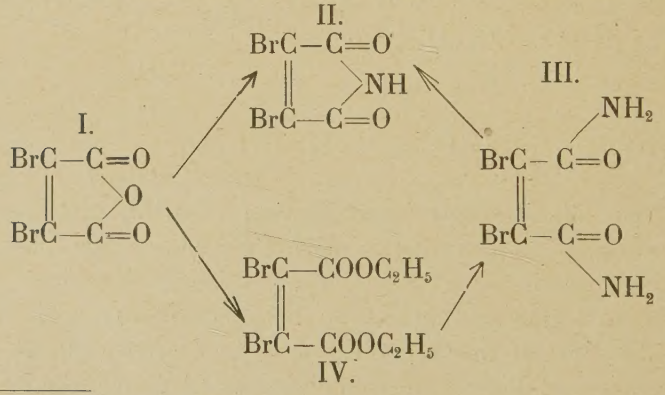
basischen Säure die Bildung eines ringförmigen Harnstoffes möglich, wie es Weidel und Roithner[1]) an der Bernsteinsäure festgestellt haben. Hier tritt offenbar Abbau der einen Amidgruppe bis zur Stufe des Isocyansäureesters ein, worauf sich die andere Amidgruppe daran addiert:



β Lactylharnstoff

Die zu den Versuchen erforderliche Dibrommaleinsäure, beziehungsweise ihr Anhydrid (Formel I) wurde nach dem einfachen Verfahren von Thiele und Peter[2]) durch durchgreifende Bromierung von Bernsteinsäureanhydrid gewonnen. Aus diesem wurde durch Erhitzen mit Harnstoff nach Dunlap[3]) mit etwas veränderter Art der Aufarbeitung das Imid der Dibrommaleinsäure dargestellt (Formel II).

Eine Reihe von Versuchen, das Dibrommaleinsäureimid unter den verschiedensten Bedingungen mit Brom und Alkali,

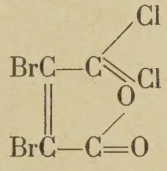


[1]) M XVII 174 [1896].

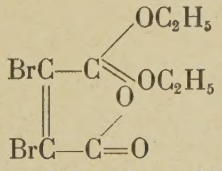
[2]) Diss. Ueber aliphatische Verbindungen des mehrwertigen Jods von Willi Peter. Strassburg 1907. Seite 25.

[3]) Am 18 335 [1896].

beziehungsweise Kaliumhypochlorit abzubauen, führten zu keinem positiven Ergebnis, d. h. nur zu einer Verseifung des Imids; offenbar sind hier zwei Einflüsse störend. Zunächst einmal setzt der bereits stark Brom enthaltende Körper dem Eintritt eines neuen Halogenatomes sichtlich grossen Widerstand entgegen, sodann bewirkt die leichte Verseifbarkeit durch Alkalien eine rasche Hydrolyse, sodass schon nach kurzer Versuchsdauer nur noch Dibrommaleinsäure da ist. Ein Versuch mit Brom und konz. eiskalter Kalilauge gab nur das Imid wieder; ebenso wurde dieses Imid durch Einwirkung von Brom allein auf das später zu beschreibende Diamid (Formel III) erhalten. Bei dem Dibrommaleinsäurediamid (Formel III) kommt noch störend hinzu seine Schwerlöslichkeit, die schon bereits Weermann[1]) als ein wesentliches Hindernis für den normalen Abbau bezeichnet. Dieses Diamid (Formel III) lässt sich leicht gewinnen durch Einwirkung von Ammoniak auf den Diaethylester (Formel IV). Die Bildung dieses Esters aus Dibrommaleinsäureanhydrid durch Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure geht relativ langsam, d. h. erfordert lange andauerndes Erhitzen; der Grund hiefür mag vielleicht in dem Fehlen des normalen Säurechlorides zu suchen sein. Wie Ott[2]) nachgewiesen hat, kommt dem auffallend reaktionsträgen Dibrommaleinsäurechlorid eine laktonartige Struktur zu:



Es ist übrigens nicht zu befürchten, dass der Ester eine ähnliche laktonartige Struktur besitze

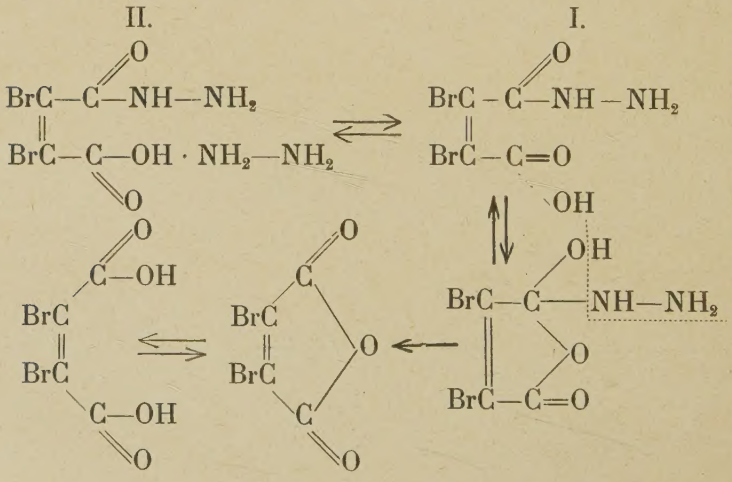


da er mit dem aus dem Silbersalz und Jodaethyl erhältlichen Produkt identisch ist.

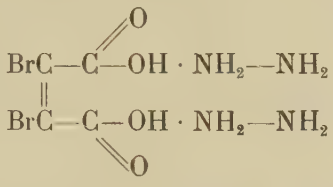
[1]) A **401** 3 [1913].
[2]) A **392** 250 [1912].

Nach dem *Curtius'schen Verfahren* wurde zunächst die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Dibrommaleinsäureester untersucht. Lässt man beide aufeinander einwirken, so wird unter Auftreten einer prachtvollen Violettfärbung Bromwasserstoff herausgespalten und der Rest verharzt. Ein besseres Resultat erhält man bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Dibrommaleinsäureanhydrid. Dieses gibt mit Hydrazin zwei Produkte. Beim Stehen in kalter, aethylalkoholischer Lösung scheiden sich im Wasser leicht lösliche Nadeln ab, welche nach ihrer Analyse offenbar das Hydrazinsalz einer Hydrazidsäure sind. Es ist ja in der Tat zu erwarten, dass das Dibrommaleinsäureanhydrid durch ein Molekül Hydrazin zunächst aufgespalten wird zur Hydrazidsäure (Formel I), dann mit weiterem Hydrazin ein Salz bildet (Formel II).

Die wässrige Lösung dieser Nadeln reduziert amoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, neutrale erst in der Wärme, wie andere Hydrazide es auch tun. Mit verdünnter Schwefelsäure fällt sofort weisses Hydrazinsulfat. Mit Silbernitrat in der Kälte entsteht nach einiger Zeit, besonders beim Reiben, Dibrommaleinsaures Silber. Offenbar steht die Substanz in wässriger Lösung im Gleichgewicht mit freier Dibrommaleinsäure, welche das Silbersalz liefert. Hiebei stehen wohl auch ringförmige und offene Formeln im Tautomeriegleichgewicht miteinander, wie folgt:



Die freie Dibrommaleinsäure bildet nun mit dem freien Hydrazin ein in Wasser sehr leicht lösliches Hydrazoniumsalz

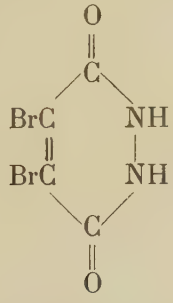


So erklären sich auch die beim Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser erhaltenen schlechten Ausbeuten. Ein Versuch, dieses Hydrazoniumsalz direkt aus Dibrommaleinsäure und Hydrazin zu erhalten, lieferte wieder die Hydrazidsäure, resp. ihr Hydrazinsalz.

Mit Benzaldehyd erhielt ich nach der Methode von Curtius[1]) Benzalazin und zwar aus einem Molekül Hydrazinsalz erhielt ich zwei Moleküle Benzalazin.

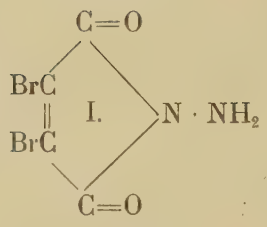
Kocht man Hydrazin oder obiges hydrazidsaure Salz mit einem Molekül Dibrommaleinsäureanhydrid, so scheidet sich ein schwerlöslicher, sehr hochschmelzender, krystallisierter Körper ab, in welchem das ringförmige Hydrazid der Dibrommaleinsäure vorliegt, ähnlich demjenigen der Malein- und Phtalsäure (Curtius[2]).

Dibrommaleinsäurehydrazid

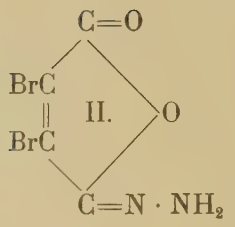


ist ausserordentlich beständig und scheidet beim Kochen mit Säuren kein Hydrazin mehr ab. Seiner Bildung nach könnten à priori folgende vier Formeln in Frage kommen. (Vergleiche auch Curtius und Foersterling.[3])

[1]) J. pr. **39**, 40 [1889].
[2]) J. pr. **51**, 371 [1895].
[3]) J. pr. **51**, 371 [1895].

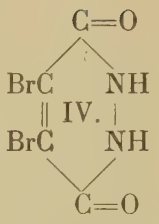


I.



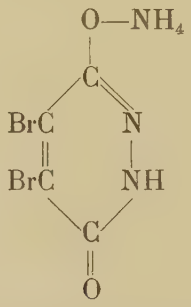
II.

III.



IV.

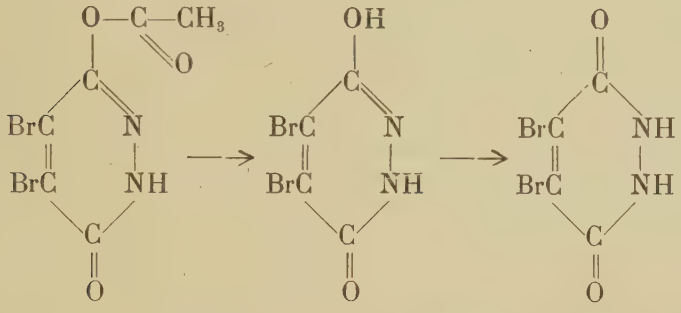
Die Körper I und II müssten beim Kochen mit verdünnten Säuren Hydrazin abspalten und mit Benzaldehyd in wässeriger Lösung Condensationsprodukte geben. Beides tut das obige Hydrazid nicht. Ein Körper der Formel III dürfte nach den neuen Untersuchungen von Staudinger[1]) und Thiele[2]) wohl keine gesonderte Existenz führen, sondern mit II identisch sein. Es bleibt also nur die Formel IV und wir wollen es desshalb kurz als „Ringhydrazid“ bezeichnen. Dasselbe zeigt starken Säurecharakter und ist in Alkalien löslich, bildet z. B. ein Ammonsalz:



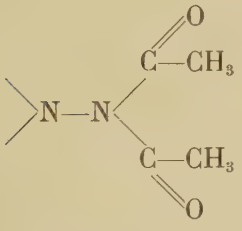
Es ist stärker sauer als Phenol, denn es bläut Kongorot, was Phenol nicht tut. Mehrere Salze und eine Acetylverbindung wurden analysiert; das Molekulargewicht der

[1]) B **44**, 2197 [1911].
[2]) B **44**, 2522 [1911].

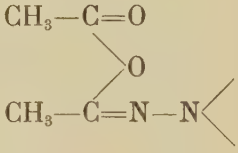
letzteren erwies auch zugleich die monomolekulare Struktur. Dieses Acetylderivat, welches durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid entsteht, ist leicht verseifbar, denn schon beim Kochen mit Eisessig scheidet sich Ringhydrazid aus, welches nur durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wieder die Acetylverbindung liefert.



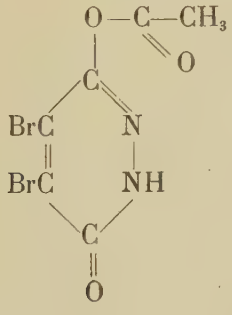
Die Formulierung der Acetylverbindung als Sauerstoffderivat ergibt sich aus der Tatsache[1]), dass zwei Säurereste am Hydrazin nicht die Formel



sondern



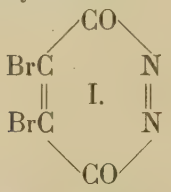
haben, dem die Formel des Acetylkörpers



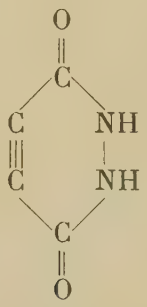
entspricht.

[1]) Thiele und Sinner. Diss. 1916.

Das Ringhydrazid in Form seines Ammonsalzes reduziert auch in der Wärme ammoniakalische Silberlösung nicht, ist also gegen gelinde Oxydationsmittel beständig. Auch kann man das Silbersalz mit Jod in Aether gelöst mehrere Tage lang kochen, wobei nur ein amorpher Körper herauskommt und der grösste Teil des Jods nicht reagiert hat, im Gegensatz zu offenen Säurehydraziden. Stärkere Oxydationsmittel spalten das Molekül unter Stickstoffentwicklung auf. Es gelingt also nicht, cyclische Azoverbindungen zu isolieren (Formel I) wie Mohr[1]) und Kleiber beim Phtalhydrazid ebenfalls festgestellt haben. Somit besteht ein Unterschied gegenüber den offenen Diacylhydrazinen, die zu Azoverbindungen[2]) (Formel II) oxydiert worden sind.



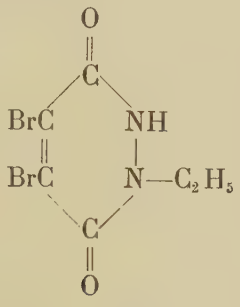
Die leichte Oxydierbarkeit der offenen Diacylhydrazine zeigt sich ja auch in ihrem Reduktionsvermögen gegen ammoniakalische Silberlösung. Auch die Herausnahme des Broms durch Zink, die theoretisch zu einem Ring mit dreifacher Bindung führen könnte



wurde versucht. Es trat sofort eine Reaktion ein, die Lösung färbte sich grün unter Bromabspaltung, ging aber bald in ein braunes Harz über, was vermutlich auf weitgehender Polymerisation des ungesättigten Restes beruht.

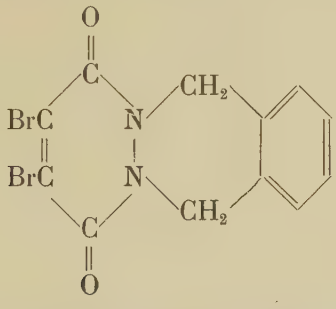
[1]) Mohr und Kleiber, Diss. Heidelberg [1902].
[2]) Wieland, die Hydrazine, Seite 187 [1913].

Von den Abkömmlingen des Ringhydrazides wurde noch die *Aethylverbindung* dargestellt. Kocht man das Disilbersalz mit Jodaethyl in Alkohol, so wird nur ein Metallatom durch Aethyl ersetzt und man erhält das Dibrommaleinsäuremonoaethylringhydrazid der Formel:



wobei das Aethyl möglicherweise auch am Sauerstoff der tautomeren Enolform stehen könnte. Der Körper ist imstande, seinerseits wieder ein Silbersalz zu bilden, letzteres ist jedoch schleimig und leicht zersetzlich.

Es wurde ferner anschliessend an den Umsatz mit Jodaethyl unter gleichen Bedingungen eine Umsetzung des Disilbersalzes mit einem Molekül ω ω', Dibromorthoxylol versucht, die möglicherweise zu einem Körper der Formel:



führen konnte. Es trat jedoch in aetherischer Lösung kein Umsatz ein und in alkoholischer Lösung verlief die Reaktion so träge, dass inzwischen ein Umsatz des Dibromxylols mit dem Alkohol eintrat, der zu verschiedenen, an Stickstoff freien, Produkten führte, während der bei der Reaktion abgeschiedene Jodwasserstoff aus dem Silbersalz die aequivalente

Menge des schwerlöslichen Ringhydrazides frei machte. Als weitere Reaktionsprodukte wurden nur amorphe Körper gefunden, die offenbar einer polymolekularen Reaktion zuzuschreiben sind.

Um die Aetherifizierung des Dibromxylols zu verhindern, wurden schliesslich noch Benzol und Xylol als Lösungsmittel versucht. Auch hier verlief die Reaktion äusserst träge und nach der Aufarbeitung der erhaltenen Produkte ergab sich neben Bromsilber und unverändertem Dibromxylol nur eine zähe, harzartige Masse, welche zwar durch längeres Waschen mit Aether pulverig, aber nicht krystallinisch erhalten werden konnte. Beim Versuche, dieses Pulver umzukrystallisieren, verschmiert es grösstenteils, während ein kleiner Teil sich löst und rein weisse Krystalle liefert, welche frei von Stickstoff sind.

Es scheint somit, dass Dibromxylol nicht oder nur sehr träge auf das Disilbersalz des Ringhydrazides einwirkt, wobei offenbar höher-molekulare Produkte entstehen; arbeitet man aber ohne Lösungsmittel, so findet schon bei Wasserbadtemperatur heftige Reaktion statt, indem die Masse sich aufbläht und in wenigen Sekunden vollständig verkohlt.

Anschliessend an die Bildung des Ringhydrazides aus Dibrommaleinsäureanhydrid und Hydrazin wurde unter gleichen Versuchsbedingungen Dibrommaleinsäureanhydrid mit Aethylendiamin zusammengebracht, was bei analogem Reaktionsverlauf zu einem achtgliedrigen Ringe führen konnte. Beim Stehen in der Kälte krystallisierte allmählich, offenbar infolge Feuchtigkeitsgehaltes des Aethylendiamins das Aethylendiaminsalz der Dibrommaleinsäure aus.

Erwärmt man, so färbt sich die Flüssigkeit braun, und es wurden im Gegensatz zu dem analogen Versuche mit Hydrazin bei der Aufarbeitung nur Harze erhalten, wobei sich eine Abspaltung von Brom, beziehungsweise Bromwasserstoff nachweisen liess.

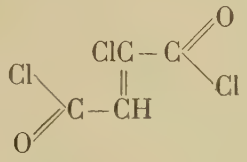
Bei der Bildung des Dibrommaleinsäurehydrazides liess sich aus naheliegenden Gründen ein Ringschluss nicht vermeiden. Da aber ein solches Ringhydrazid naturgemäss für die Bildung eines Azides und weiteren Abbau nicht in Be-

tracht kam, lag es nahe, die Versuche auf die Dibrom*fumar*säure zu übertragen, bei welcher ein solcher Ringschluss nicht eintreten kann. Hier ist leider die Beschaffung des Materials etwas umständlich, da sie nur durch Addition von Brom an Acetylendicarbonsäure erhältlich ist. Auch entstehen hierbei, wie Ott [1]) nachwies, daneben meist einige Prozente Dibrom*malein*säure. Bei Addition von Brom an Acetylendicarbonsäure*ester* entsteht hinwiederum nur ein Gemisch von Dibrommaleinsäureester und Dibromfumarsäureester. [2])

Der naheliegende Gedanke, Dibrom*malein*säure und ihre Derivate in die Fumarform umzulagern ist nicht ausführbar, da nach Ott [3]) in diesem Falle die *Malein*form die Stabile ist. Immerhin findet sich in der Literatur eine Stelle [4]), dass bei der Veresterung durch Spuren freien Jods die Halogemaleinsäuren leicht in fumaroide Formen übergehen, doch konnte Ruggli bei einer Wiederholung dieser Versuche auch unter künstlichem Jodzusatz keine Umlagerung beobachten, sondern nur die Versuche von Ott in jeder Hinsicht bestätigen.

Versuche mit der Dibromfumarsäure, die noch im September 1918 an der Kaiser Wilhelms-Universität in Strassburg unternommen wurden, mussten wegen äusseren Umständen aufgegeben und das kostbare Ausgangsmaterial musste zurückgelassen werden.

Ich übertrug dann die Versuche auf das relativ leichter erhältliche Chlorid der Monochlorfumarsäure,

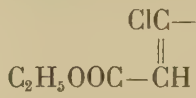


das aus Weinsäure und Phosphorpentachlorid nach Perkin [5]) hergestellt wurde.

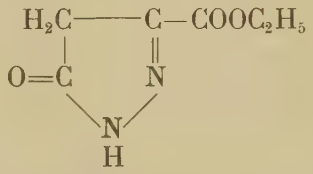
---

[1]) **A 392**, 268 [1912].
[2]) J. pr. Ch. **46**, 228 [1892].
[3]) **A 392**, 250 [1912].
[4]) **B 38**, 2581 [1905].
[5]) Perkin, Soc. **53**, 695 [1888].

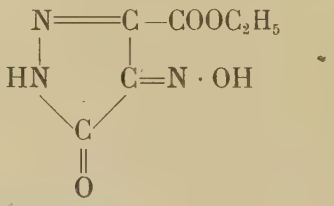
Zunächst untersuchte ich die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den Aethylester der Chlorfumarsäure,



den man auf einfache Weise[1]) aus dem Chlorfumarsäurechlorid erhält. Lässt man eine alkoholische Lösung von Hydrazinhydrat auf eine ebensolche von Chlorfumarylaethylester unter Kühlung einwirken, so scheidet sich nach einiger Zeit eine reichliche Krystallisation von Hydrazinchlorhydrat ab, während die überstehende Flüssigkeit sich rötlich färbt und eine geringe Gasentwicklung stattfindet. Die abfiltrierte alkoholische Lösung ergab nach dem Abdunsten im Exsikkator eine klebrige Masse, welche, mit Wasser gewaschen, eine rein weisse Krystallisation lieferte. Durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser wurde der Körper gereinigt und erwies sich nach Analyse, chemischem Verhalten und Schmelzpunkt mit dem von Rothenburg[2]) erhaltenen Pyrazolon-3-carbonsäureaethylester identisch



Dass der Körper tatsächlich das Rothenburgsche Pyrazolonderivat war, ging unzweifelhaft hervor aus seinem Isonitrosoderivat, welches ich durch Behandeln mit salpetriger Säure in saurer Lösung erhielt und welches mit dem 4-Isonitrosopyrazolon-3-carbonsäureaethylester[3])



[1]) Claus A **191**, 80 [1878].
[2]) J. pr. Ch. **51**, 53 [1895].
[3]) J. pr. Ch. **51**, 54 [1895].

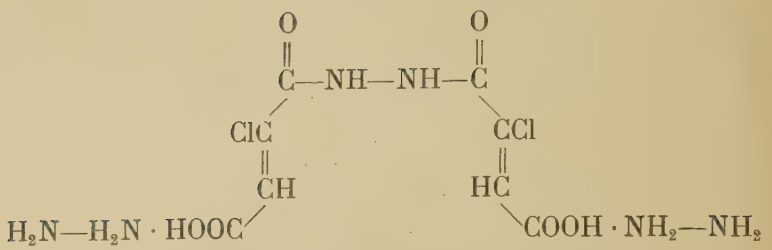
nach Schmelzpunkt und chemischem Verhalten genau übereinstimmte. Auch Ruhemann [1]) hat Pyrazolon-3-carbonsäureaethylester aus Chlorfumarsäureester und Hydrazinhydrat erhalten; es wäre aber immerhin möglich gewesen, dass bei dieser Reaktion durch Arbeiten unter Kühlung und in verdünnter Lösung ein Dihydrazid hätte gefasst werden können. Die enorm leichte Bildung des Pyrazolonringes ist jedoch nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, wie leicht das an der Aethylenbindung sitzende Chloratom durch andere Reste ersetzt wird. So beobachteten schon Claus [2]) und Perkin [3]), dass beim Behandeln des Chlorfumarsäureaethylesters mit trockenem, kaltem Ammoniak das Chlor durch die Aminogruppe ersetzt wird.

Versuche, durch Wahl eines andern Lösungsmittels die Bildung des Pyrazolonkernes zu verhindern und ein einseitiges oder beidseitiges Hydrazid zu erhalten, führten nicht zu dem gewünschten Resultat, indem immer wieder obiges oder ein ihm nahe verwandtes Produkt, wie z. B. Pyrazolon-3-carbonsäurehydrazin [4]) erhalten wurde.

Etwas anders verläuft die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Chlorfumarsäurechlorid. Hier ist ohne Zweifel anzunehmen, dass das Hydrazin in erster Linie sich mit dem Chlor des Säurechlorides umsetzt. Jedoch verläuft die Reaktion sehr heftig unter Wärmeentwicklung und ich erhielt in den verschiedensten Lösungsmitteln gelbe, schwer filtrierbare, nicht krystallisierte Produkte, die in Alkalien mit gelber Farbe löslich waren, mit Säure aber amorph wieder ausfielen. Nur in einem Falle, ich hatte als Lösungsmittel *wasserhaltigen* Eisessig genommen, gelang es, ein tief gelbes, krystallinisches Produkt zu erhalten, das Fehling'sche Lösung momentan reduzierte und in welchem nach Analyse und Verhalten wahrscheinlich das Di-Hydrazinsalz einer Hydrazidsäure der Formel

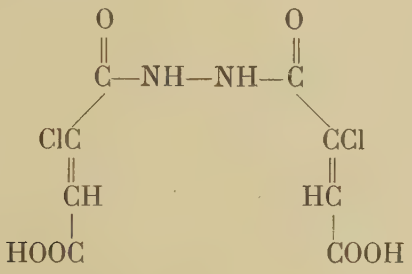
---

[1]) Soc. **69**, 1395 [1896].
[2]) B. **14**, 150 [1880].
[3]) Soc. **53**, 702 [1895].
[4]) Siehe auch Rothenburger, J. pr. Ch. **51**, 56 [1895].



vorlag. Dass hier eine teilweise Verseifung eintrat, scheint daraus hervorzugehen, dass der Versuch nur mit Eisessig von geringem Wassergehalt gelingt, auch tritt beim Vermischen des Säurechlorides mit dem wasserhaltigen Eisessig momentan eine starke Erwärmung ein, welche beim Mischen von reinem Eisessig und Säurechlorid ausbleibt. Ferner ist die Ausbeute ausserordentlich von der Zeit abhängig; sie fällt um so schlechter aus, je länger man die Eisessig-Säurechloridmischung stehen lässt. Ausserdem ist es notwendig, die Hydrazinlösung in die Lösung des Chlorfumarsäurechlorides langsam unter Umrühren einzutragen; verfährt man zu rasch oder giesst man die Chlorfumarsäurechloridlösung in die Lösung des Hydrazins, so erhält man nur ein schleimiges Produkt, das nicht filtrierbar ist und beim Verdunsten des Lösungsmittels zu einer zähen, amorphen Masse eintrocknet, die in allen Solventien, ausgenommen Alkalien, unlöslich ist. Es lässt sich daraus der Schluss ziehen, dass zu Anfang der Reaktion das Säurechlorid im Ueberschuss vorhanden sein muss, damit das Hydrazin sich beidseitig mit dem Säurechlorid verbindet. Im weiteren Verlaufe der Reaktion bildet sich dann das sehr labile Hydrazinsalz, welches ich jedoch nur in zwei Versuchen in reichlichen Mengen erhielt. Dieses Salz war in den meisten Lösungsmitteln unlöslich. Absoluter Alkohol löste es beim längeren Erwärmen und daraus erhielt ich beim Verdunsten wieder einen gelben, schlecht krystallisierten Körper, der jedoch mit dem Ausgangsmaterial nicht mehr identisch war und sich als ein Gemisch des Salzes mit der später zu beschreibenden freien Hydrazidsäure erwies. Wasser löst das Salz in der Kälte teilweise, wobei ein weisser Rückstand bleibt, der in der Wärme oder auf Zusatz eines

Tropfens Alkali oder Ammoniak sich löst und aus der Lösung fällen Säuren einen hellgelben krystallinischen Körper, der Fehling'sche Lösung kalt nicht mehr reduziert und dessen Analyse auf die Formel:



stimmt. Leider gelang es nicht, diesen Körper in irgend einem Lösungsmittel umzukrystallisieren, da er in allen mir zugänglichen Lösungsmitteln unlöslich war, sodass ich mich auf die Reinigungsmethode durch Umfällen aus ammoniakalischer Lösung beschränken musste. Es wurde daher versucht, verschiedene Salze dieser Säure herzustellen. Ein Ammonsalz erhält man durch Versetzen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Alkohol als gelbe amorphe Fällung. Auch ein Silbersalz lässt sich darstellen, doch ist dasselbe ebenfalls amorph.

Leider war infolge des Krieges das Ausgangsmaterial zu diesen Versuchen sehr beschränkt, und da die Ausbeute an Chlorfumarsäurechlorid aus Weinsäure und Phosphorpeutachlorid nur eine relativ geringe ist, war ich genötigt, die letzten Versuche mit nur ganz kleinen Substanzmengen durchzuführen, was eine weitere Verfolgung der Reaktion vorläufig unmöglich machte.

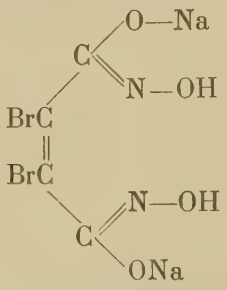
Immerhin dürfte das Chlorfumarsäurechlorid als Ausgangspunkt auch für weitere Synthesen in Frage kommen; so führte ich eine Friedel-Crafts'sche Reaktion aus, indem ich es in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Benzol einwirken liess, wobei die beiden Säurechloridgruppen in je ein Molekül Benzol eingreifen unter Bildung von Dibenzoylchloraethylen.

$$C_6H_5-CO-CH=CCl-CO-C_6H_5$$

Dasselbe wird zunächst in Form eines krystallisierenden

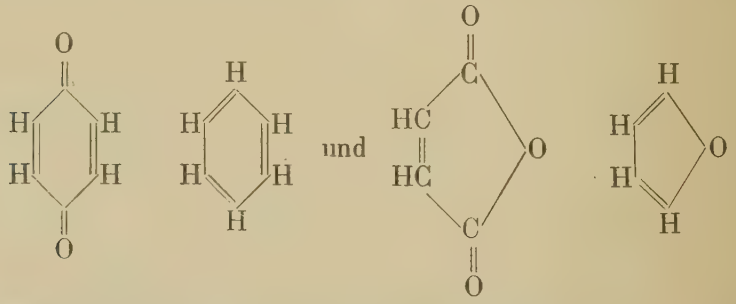
Aluminiumadditionsproduktes erhalten, aus welchem es durch Zerlegung mit Eiswasser gewonnen wird.

Schliesslich nach der *dritten Methode nach Lossen* untersuchte ich die Einwirkung von Hydroxylamin auf Dibrommaleinsäureester. Das entstandene Produkt gibt die typischen Reaktionen der Hydroxamsäuren. Nach der Analyse des Natriumsalzes scheint eine Dihydroxamsäure



vorzuliegen. Die freie Hydroxamsäure konnte nicht gefasst werden, da sie sich zu leicht zersetzte, ebensowenig gelang eine direkte Benzoylierung des Kupfersalzes.

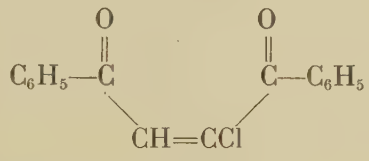
Anschliessend an die Untersuchung des Dibrommaleinsäureanhydrides soll auf eine neuere Arbeit von Paul Pfeiffer[1]) und Theodor Böttler über „Die chinoide Natur des Maleinsäureanhydrides“ hingewiesen werden, in welcher dargelegt wird, dass das Maleinsäureanhydrid zum Furan sich verhält, wie Chinon zum Benzol:



dass es also als das Chinon des Furans anzusehen ist. Obgleich das Maleinsäureanhydrid farblos ist, geht seine gewissermassen latente chinoide Natur aus der Bildung von Chin-

[1]) B 51, 1819 [1918].

hydronen hervor, was man an der Farbvertiefung beim Zusatz von Phenolen oder Aminen (Dimethylanilin) erkennt. Auch zeigen sich dieselben batochromen und hypsochromen Einflüsse durch Substituenden, wie bei den gewöhnlichen Chinhydronen. So bewirkt Halogensubstitution in der chinoiden Komponente tiefere Färbung des Chinhydrons. Die Lösung von Dibrommaleinanhydrid in Dimethylanilin ist bordeauxrot mit orangerotem Ablauf, während die analoge Lösung des nicht substituierten Anhydrides nur orange ist mit gelbem Ablauf. Ein gleiches konnte ich an dem von mir gefundenen Dibenzoylchloraethylen als gewissermassen „offener" chinoider Komponente



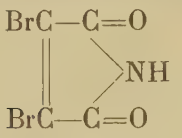
feststellen, das sich in Dimethylanilin mit tief roter Farbe löst, mit orangerotem Ablauf, während sich das nicht substituierte Dibenzoylaethylen nach Pfeiffer[1]) nur mit orangegelber Farbe mit lichtgelbem Ablauf in Dimethylanilin löst. Es wurde auch versucht, ob dem Dibrommaleinsäureringhydrazid merkliche chinoide Eigenschaften zukommen, doch liess sich das nicht feststellen, da es in Dimethylanilin oder in geschmolzenem Hydrochinon schwer löslich ist. Die gelbliche Lösung im Pyridin ist nicht stärker gefärbt, als diejenige in wässerigem Ammoniak, auch ist dieser letzte Versuch nicht massgebend, da sich die beiden entstehenden Salze offenbar von einer nicht mehr chinoiden Enolform ableiten.

---

[1]) **Pfeiffer B 51**, 1826 [1918].

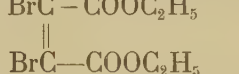
Experimenteller Teil.

Dibrommaleinsäureimid.



Gleiche Moleküle Dibrommaleinsäureanhydrid und Harnstoff wurden nach Dunlap[1]) bei 135° umgesetzt. Die Ausbeute wird nicht unwesentlich verbessert, wenn man das feingepulverte Reaktionsprodukt an Stelle des Alkohols mit Aceton auszieht. Aus der stark eingeengten Lösung erhält man eine Rohausbeute von 50% an Dibrommaleinsäureimid. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Acetylentetrachlorid unter Zusatz von Tierkohle erhält man das Imid für präparative Zwecke genügend rein. Es bildet schöne gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 227°. Durch Alkohol wird es teilweise aufgespalten, wodurch man beim Umkrystallisieren daraus grosse Verluste hat.

Dibrommaleinsäurediaethylester.



Dieser Ester wurde bisher nur durch Addition von Brom an Acetylendicarbonsäureester oder aus dem explosiven Silbersalz der Dibrommaleinsäure mit Jodaethyl dargestellt. Am einfachsten ist folgende Herstellungsweise:

In eine Sodawasserflasche gibt man 20 g Dibrommaleinsäureanhydrid und 40 ccm absoluten Alkohol und leitet trockenes Salzsäuregas ein bis zur Sättigung; dann gibt man noch 40 ccm absoluten Alkohol hinzu. Nun erhitzt man die wohlverschlossene Flasche 22 Stunden lang in einem Wasserbad; beim Oeffnen ist nur ein mässiger Druck darin. Man destilliert nun den Alkohol auf dem Wasserbad im Vakuum bis zu $^1/_3$ seines ursprünglichen Volumens ab, schüttelt mit kalt gesättigter, wässriger Bikarbonatlösung aus, wobei ein

[1]) Am. **18**, 335 [1896].

in geringer Menge als Nebenprodukt entstehender, saurer Dibrommaleinsäureester sich auflöst, und aethert aus. Die mit Natriumsulfat getrocknete aetherische Lösung wird nach dem Abdestillieren des Aethers im Vakuum rektifiziert. Siedepunkt des Esters bei 11 mm Druck ist 155°—157°, bei 20 mm Druck 162°—164°.

Saurer Dibrommaleinsäureaethylester.

$$\begin{array}{l} BrC-COOC_2H_5 \\ \| \\ BrC-COOH \end{array}$$

Aus der Natriumbicarbonatlösung fällt nach dem Ansäuern mit Salzsäure ein Oel aus, das ausgeaethert, mit Natriumsulfat getrocknet, nach längerem Stehen im Exsikkator krystallinisch erstarrt. Es ist aus Petrolaether vom Siedepunkt 60°—65° unter möglichstem Ausschluss von Feuchtigkeit und durch Impfen leicht umzukrystallisieren, wobei man es in derben, leicht gelben Nadeln erhält. Dieselben beginnen bei 55° zu sintern und schmelzen bei 61°. Die Analyse ergab:

0,1848 g Substanz: 0,1624 g CO_2, 0,0345 g H_2O
0,1702 g „ : 0,2136 g AgBr
$C_6H_6O_4Br_2$ berechnet: C : 23,82 H : 1,99 Br : 53,00
gefunden: C : 23,95 H : 2,12 Br : 53,20

Um zu sehen, ob der Ester mit dem von Salmony und Simonis[1]) dargestellten vom Schmelzpunkt 100° identisch sei, stellte ich diesen dar nach ihren Angaben aus Dibrommaleinsäure[2]), Aethylalkohol und Schwefelsäure und erhielt nach dem Umkrystallisieren aus Petrolaether ein Produkt, das bei 55° sinterte und bei 61° schmolz. Die Mischprobe mit dem aus der Bicarbonatlösung erhaltenen Ester ergab keine Depression; die beiden sind also identisch.

Dibrommaleinsäurediamid.

$$\begin{array}{l} BrC-CONH_2 \\ \| \\ BrC-CONH_2 \end{array}$$

Dieses wird erhalten durch vierstündiges Schütteln des

[1]) B **38**, 2586 [1905].
[2]) Thiele u. Willi Peter, Diss. S. 27 [1907].

Esters mit konzentriertem, wässerigem Ammoniak an der Maschine, worauf es sich in farblosen Nadeln abscheidet, die nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether genügend rein sind. Die Substanz zersetzt sich beim Erhitzen gegen 200°, indem sie von 120° an sich bräunt. Die Analyse ergab:

0,2751 g Subst.: 25,5 ccm N (755 mm 18,3°)
0,2919 g „ : 0,4030 g AgBr
berechnet für $C_4H_4O_2N_2Br_2$: N: 10,29% Br: 58,82%
gefunden: N: 10,62% Br: 58,75%

Hydrazinsalz der Dibrommaleinhydrazidsäure.

$$\begin{array}{l} BrC—CONH—NH_2 \\ \quad\quad\| \\ BrC—COOH \cdot H_2N—NH_2 \end{array}$$

Ein Mol. Dibrommaleinsäureanhydrid und zwei Mol. Hydrazinhydrat werden in der sechsfachen Menge absoluten Alkohols gelöst und unter Umschütteln und Kühlung mit Wasser ineinandergegossen. Nach zirka einer Stunde setzt sich eine reichliche Menge feiner, weisser, nadeliger Krystalle ab.

Dasselbe Salz erhält man auch durch Zusammengeben molekularer Lösungen von Dibrommaleinsäure und Hydrazinhydrat. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Die Krystalle sind in Wasser äusserst leicht löslich und fallen mit Alkohol wieder aus. Am besten erhält man sie aus heissem Alkohol, dem man so viel Wasser zusetzt, dass sich eben alles löst, und nun erkalten lässt. Jedoch ist die Ausbeute beim Umkrystallisieren nur etwa die Hälfte der Theoretischen, offenbar treten infolge der im Wasser stattfindenden Hydrolyse[1]) Verluste ein. Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 129°, nachdem schon vorher Bräunung eingetreten war. Die Analyse ergab:

0,1983 g Substanz: 29,1 ccm N (17,5°, 738,1 mm)
0,2474 g „ : 0,2740 g AgBr
$C_4H_8O_3N_4Br_2$ berechnet: N: 16,55 Br: 47,4
gefunden: N: 16,78 Br: 47,2

Mit Silbernitrat liefert die wässerige Lösung des Salzes

[1] Theoretischer Teil, Seite 8.

heftig explodierendes Dibrommaleinsaures Silber, was durch die Analyse bestätigt wurde.

0,1499 g Substanz: 0,0864 g AgCl

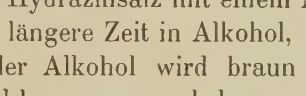
$C_4O_2Br_2Ag_2$ berechnet: Ag: 42,80

gefunden: Ag: 43,40

Mit Benzaldehyd liefert das Hydrazinsalz Benzalazin und zwar erhielt ich aus 1,1 g Hydrazinsalz, 1,2 g Benzalazin, d. h. es haben beide Hydrazinreste reagiert.

Kocht man das Hydrazinsalz mit einem Molekül Dibrommaleinsäureanhydrid längere Zeit in Alkohol, so verschwindet das Salz langsam, der Alkohol wird braun und es scheidet sich das Ringhydrazid langsam aus als braunes krystallinisches Pulver. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Das Dibrommaleinsäureringhydrazid.



20,5 g Dibrommaleinsäureanhydrid werden in 60 ccm absolutem Methylalkohol gelöst, unter Umschwenken 4,8 g Hydrazinhydrat, ebenfalls in 60 ccm absolutem Methylalkohol, zugegeben und 6 Stunden am Rückfluss auf dem Wasserbade gekocht. Bald scheidet sich das Hydrazid als unreiner brauner Niederschlag ab, der bei starkem Stossen zeitweilig abfiltriert werden kann. Schliesslich wird abgesaugt, das Filtrat im offenen Kolben zum Trocknen eingedampft und mit Methylalkohol verrieben. Dadurch gewinnt man einen weiteren Anteil Hydrazid, welches abgesaugt und auf Ton gepresst wird, während man das Filtrat wieder einkocht usw., bis der Rückstand zu sehr verharzt ist. Die Rohausbeute beträgt 14 bis 16 g. Der Rest ist Harz.

Man kocht das rohe Hydrazid einmal mit Wasser aus, wodurch einige Verunreinigungen gelöst werden. Der ungelöste Teil wird unter Erwärmen in starkem Ammoniak gelöst, eine halbe Stunde mit Tierkohle gekocht, filtriert und mit Eiswasser gekühlt. Es krystallisieren 10 g Ammonsalz, welche durch mehrmaliges (für präparative Zwecke einmaliges) Umkrystallisieren aus ammoniakhaltigem Wasser (8 ccm auf

1 g Salz) unter Zusatz von Tierkohle entfärbt und rein erhalten werden.

Aus dem reinen Ammonsalz erhält man quantitativ das freie Ringhydrazid, indem man die wässerige Lösung mit verdünnter Säure fällt und gut auswäscht. Der Körper bildet sehr feine, schwach gelbliche Nadeln, die auf dem Wasserbad getrocknet werden. Die Analyse des Ammonsalzes wurde durch Ammoniakdestillation nach Volhard ausgeführt und ergab:

angewendet: 0,2144 g Substanz
vorgelegt: 20 ccm $^1/_{10}$ nH_2SO_4
zurücktitriert mit: 11,05 ccm NaOH
(1 ccm = 1,1076 ccm $^1/_{10}$ nNaOH)
$C_4H_5O_2N_3Br_2$ berechnet: NH_4: 6,27
gefunden: NH_4: 6,51

Die Analyse des freien Ringhydrazides ergab:
0,1153 g Substanz: 11,1 ccm N (15°, 739,2 mm)
0,1630 g „ : 0,1050 CO_2, 0,0147 H_2O
0,1208 g „ : 0,1673 AgBr
für $C_4H_2O_2N_2Br_2$ ber.: C: 17,78 H: 0,74 N: 10,35 Br: 59,20
gef.: C: 17,60 H: 0,90 N: 11,15 Br: 58,97

Das freie Ringhydrazid ist ein sehr beständiger, in den meisten organischen Lösungsmitteln wenig löslicher Körper, der erst über 360° unter Zersetzung schmilzt. In absolutem Alkohol ist er ein wenig löslich und krystallisiert daraus in sehr harten, derben Krystallen. Auch in heissem Wasser ist er ein wenig löslich und reagiert sauer. Aus seinem Ammonsalz erhält man durch doppelte Umsetzung leicht andere Metallsalze. Davon wurden vor allem das Silber- und das Baryumsalz näher untersucht.

Das saure Silbersalz des Ringhydrazides.

Man erhält es am besten durch Fällen der wässerigen Lösung des Ammonsalzes in der Kälte mit Silbernitrat. Es ist amorph und schleimig, von gelber Farbe und wurde nach mehrmaligem Waschen mit Wasser auf dem Wasserbade getrocknet. Es ist löslich in Ammoniak, fällt mit Salpetersäure wieder weisses Ringhydrazid, welches man abfiltriert und aus

dem Filtrat mit Salzsäure das Silber ausfällt. Es ergaben:

0,2910 g Substanz: 0,1193 g AgCl

$C_4HO_2N_2Br_2Ag$ berechnet: 28,6 Ag

gefunden: 30,9 Ag

Die Analyse zeigt, dass das Salz offenbar infolge seiner schleimigen Beschaffenheit nicht rein war.

Das neutrale Silbersalz des Ringhydrazides.

Erhitzt man die wie oben entstandene Fällung des sauren Silbersalzes einige Zeit, so wird es schön gelb, nimmt feinpulverige Struktur an und lässt sich leicht filtrieren. Es wurde bei 100° getrocknet und nach derselben Art wie das saure Salz analysiert.

0,1184 g Substanz: 0,0663 g AgCl

$C_4O_2N_2Br_2Ag_2$ berechnet: 44,4 Ag

gefunden: 43,8 Ag

Bei der Darstellung dieses Silbersalzes muss man berücksichtigen, dass man das Mono-Ammonsalz hat und deshalb bei Fällung des *Di*silbersalzes die überstehende Lösung freie Salpetersäure enthält. Diese fällt einen Teil des gelösten Ammonsalzes als freies Hydrazid, sodass man ein Gemisch von Hydrazid und Silbersalz erhält. Man muss daher die Lösung des Ammonsalzes in überschüssiges Silbernitrat eintragen. Durch Zusatz von Ammoniak oder Natriumacetat wird die Fällung praktisch vollständig. Das Silbersalz ist löslich in viel Ammoniak und auf Zusatz von Salpetersäure fällt zuerst wieder saures Silbersalz und endlich reines Hydrazid.

Das Baryumsalz des Ringhydrazides.

Es wird aus dem in Wasser gelösten Ammoniumsalz durch Chlorbaryum krystallin gefällt, ist leicht löslich in heissem Wasser und krystallisiert beim Erkalten wieder aus als wasserhaltiges Salz. Die Wasserbestimmung ergab:

I. 0,2055 g Substanz bei 130° 0,1785 g wasserfreies Salz

II. 0,3090 g „ „ „ 0,2660 g „ „

$(C_4HO_2Br_2N_2)_2Ba \cdot 6H_2O$ · berechnet: H_2O 13,7 %

gefunden: H_2O I. 13,1 %

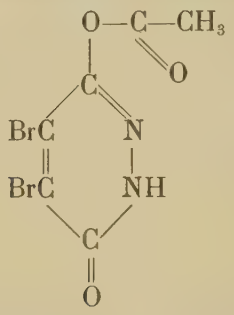
„ „ II. 13,9 %

Das durch Erhitzen entwässerte Salz ist gelb.

Die Analyse des wasserfreien Baryumsalzes wurde durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure gemacht.

I. 0,2660 g Substanz: 0,0904 g $BaSO_4$
II. 0,3081 g „ : 0,1043 g „
$(C_4HO_2N_2Br_2)_2Ba$ berechnet: Ba: 20,30 %
gefunden: Ba I. 19,95 %
„ : Ba II. 19,90 %

Die Acetylverbindung des Ringhydrazides.



Kocht man das freie Ringhydrazid oder sein Ammonsalz mit Essigsäureanhydrid, so entsteht eine krystallinische Verbindung von weisser Farbe, die, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Eisessig schwer löslich ist. Die Ausbeute beträgt 85 % der Theorie. Diese Acetylverbindung lässt sich aus kochendem Eisessig unter Zusatz von Essigsäureanhydrid [1]) umkrystallisieren. Setzt man kein Essigsäureanhydrid zu, so wird die Verbindung teilweise aufgespalten und freies Ringhydrazid vom Smp. über 360° fällt aus.

Das Acetylderivat löst sich relativ leicht in Aceton, kommt aber daraus nicht mehr schön heraus. Es beginnt bei 225° zu sintern und schmilzt bei 228°, woraus man ebenfalls einen Schluss auf seine Konstitution [2]) ziehen kann, da Säureanhydride in den meisten Fällen niedriger schmelzen als die freien Säuren. Die Analyse ergab:

I. 0,1793 g Subst.: 0,1498 g CO_2, 0,0251 g H_2O
II. 0,2727 g „ : 0,2264 g CO_2, 0,0348 g H_2O
III. 0,1927 g „ : 14,5 ccm N (12°, 756,7 mm)

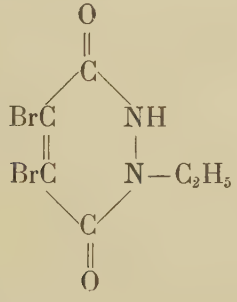
[1]) Diese Arbeit S. 11.
[2]) Diese Arbeit S. 11.

$C_6H_4O_3N_2Br_2$ ber. C: 23,10, H 1,28, N 9,00
gefunden: I C: 22,80, H 1,56 —
II C: 22,70, H 1,42 —
III: — — N 9,04

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Siedemethode in absolutem Alkohol ausgeführt. Beim langen Kochen zeigte sich auch hier eine Zersetzung des Acetylkörpers.

angewendet: 10,4 g Alkohol Konstante: 12
0,073 g Substanz: Erhöhung: 0,025° gef. Mol.-Gew. 335
0,163 g „ „ 0,049° „ „ 384
Theorie: 312

Das Dibrommaleinsäureaethylhydrazid.



2 g Dibrommaleinsäurehydraziddisilbersalz werden mit 12 ccm Jodaethyl und 5 ccm Aethylalkohol am Rückflusskühler sechs Stunden gekocht. Aus der vom gebildeten Jodsilber abfiltrierten Flüssigkeit krystallisiert beim Erkalten das rohe Dibrommaleinsäureaethylringhydrazid aus. Durch einmaliges Auskochen des Jodsilbers mit Alkohol wird die Ausbeute fast quantitativ. Die Substanz wird durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt, und bildet nun rein weisse, blättrige Krystalle, die bei 206° klar schmelzen. Ausser in Benzol ist das Dibrommaleinsäureaethylhydrazid leicht löslich in Methylalkohol, woraus es durch Wasser wieder gefällt werden kann. In Wasser ist es in der Hitze ein wenig löslich, in heissem, wässerigem Ammoniak löst es sich offenbar unter Salzbildung auf und fällt beim Erkalten

der Lösung wieder als freies Aethylringhydrazid aus, indem das Ammonsalz gespalten wird, ähnlich dem unten beschriebenen Silbersalz; natürlich lässt es sich auch durch Säuren aus der ammoniakalischen Lösung wieder fällen.

Die Analyse ergab:

0,1086 g Substanz: 0,1365 g AgBr
0,1227 g Substanz: 0,1069 g CO_2, 0,0260 g H_2O
ber. für: $C_6H_6O_2N_2Br_2$; C: 24,10 %, H: 2,15 %, Br: 53,65 %
gefunden: C: 23,81 %, H: 2,37 %, Br: 53,50 %

Das Silbersalz.

Das Dibrommaleinsäureaethylhydrazid wird mit weniger als der aequivalenten Menge Ammoniak erwärmt und vom Ungelösten abfiltriert, direkt in überschüssige Silbernitratlösung hinein. Es entsteht ein feiner, weisser Niederschlag von einem Silbersalz, der auf den ersten Blick krystallisiert aussieht, sich unter dem Mikroskop aber als amorph erweist. Das Silbersalz, welches ausserordentlich schwer zu filtrieren ist, wurde mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen, wobei es sich anscheinend zersetzt, offenbar unter Hydrolyse (vergleiche die Lösung von Aethylhydrazid in Ammoniak). Beim Trocknen im Exsikkator wird es dunkel. Die Analysen ergaben deshalb nicht ganz stimmende Werte:

I. 0,1132 g Substanz: 0,0367 g AgCl
II. 0,2242 g Substanz: 0,0719 g AgCl
berechnet für: $C_6H_5O_2N_2Br_2Ag$ Ag: 26,65 %
gefunden: I Ag: 24,38 %
II Ag: 24,15 %

Versuche mit ω ω' Dibromorthoxylol.

a) 2 g Disilbersalz des Ringhydrazides wurden mit 1,09 g Dibromxylol fein verrieben und mit aufgesetztem Chlorcalziumrohr auf dem Wasserbade erwärmt. Es trat völlige Verkohlung ein.

b) 2 g Disilbersalz des Ringhydrazides und 1,09 g Dibromxylol wurden mit 15 ccm Alkohol auf dem Wasserbade sechs Stunden erwärmt. Aus dem vom Rückstand abfiltrierten Alkohol resultierten nach dem Verdunsten 0,75 g Ausbeute. Der Rückstand enthielt noch weitere 0,25 g alkohollösliche Substanz. Das erhaltene Produkt ist ganz löslich in viel Alkohol, in wässrigem Ammoniak und teilweise in Benzol. Aus der Benzollösung erhielt ich beim Abkühlen rein weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 156°, welche durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol leicht gereinigt werden konnten. Die Krystalle enthielten keinen Stickstoff. Der in Benzol nicht lösliche Teil war freies Ringhydrazid, was sich durch Ueberführung in Acetylringhydrazid und Vergleich der Schmelzpunkte ergab. Aus dem bei der Reaktion gebildeten Bromsilber wurden weder durch Aether, noch durch Aceton weitere Produkte herausgelöst.

c) 2 g Disilbersalz des Ringhydrazides und 1,09 g Dibromorthoxylol wurden mit 15 ccm Benzol auf dem Wasserbade sechs Stunden gekocht. Nach dem Abfiltrieren und Auskochen des Rückstandes mit Benzol erhielt ich aus den verdunsteten Lösungen eine zähe, syrupöse Masse, welche beim Verreiben mit Aether pulverig, aber nicht krystallin erhalten wurde. Die Substanz ist in Benzol teilweise löslich, der andere Teil verharzt. Aus dem Benzol fällt Benzin, eine weisse, krystallinische Substanz von sehr unscharfem Schmelzpunkt; dieselbe enthielt keinen Stickstoff.

Dibrommaleinsaures Aethylendiamin.

2,8 g Aethylendiamin und 10 g Dibrommaleinsäureanhydrid werden in je 20 ccm Methylalkohol gelöst und zusammengegeben. Nach einiger Zeit krystallisieren feine Nadeln aus, welche abfiltriert und aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol umkrystallisiert werden. Die erhaltenen rein weissen Krystalle haben keinen scharfen Schmelzpunkt; bei 168° werden sie braun und bei weiterem Erwärmen zersetzen sie sich. Die Analyse ergab:

0,1283 g Substanz: 0,0995 g CO_2 0,0360 g H_2O
0,1617 g Substanz: 11,0 ccm N(756,7 mm 13°)
berechnet für $C_4H_2O_4Br_2 \cdot C_2H_8N_2$:
C: 21,56% H: 2,99% N: 8,37%
gefunden C: 21,13% H: 3,14% N: 8,25%

Das Natriumsalz der Dibrommaleindihydroxamsäure.

Man tropft in ein filtriertes Gemisch von 1,4 g Hydroxylaminchlorhydrat in 15 ccm Methylalkohol und 0,5 g Natrium in 12 ccm Aethylalkohol, 3,3 g Dibrommaleinsäureester in 10 ccm Methylalkohol. Es tritt Gelbfärbung und eine gelinde Erwärmung ein. Nach einiger Zeit gibt man eine Lösung von weiteren 0,5 g Natrium in 15 ccm Alkohol hinzu. Nun scheidet sich ein dichter amorpher Körper ab. Man lässt über Nacht stehen, saugt dann ab, was sehr schwer geht, und trocknet im evakuierten Schwefelsäureexsikkator.

Die Analyse des Körpers liefert kein genaues Resultat, wohl wegen seiner amorphen Beschaffenheit und schlechten Filtrierbarkeit.

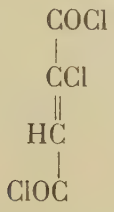
0,1114 g Substanz: 0,0492 g Na_2SO_4
für $C_4H_2O_4N_2Br_2Na_2$ berechnet: 13,2% Na
gefunden: 14,3% Na

Das Kupfersalz der Dibrommaleindihydroxamsäure.

Aus dem Natriumsalz stellt man am einfachsten das Kupfersalz her durch Fällen des in Essigsäure gelösten Salzes mit Kupferacetat. Das auf Ton abgepresste und mit Methylalkohol gewaschene Salz wird im Vakuumexsikkator getrocknet. Versucht man nun durch Schwefelwasserstoff aus dem in Methylalkohol suspendierten Kupfersalz die freie Hydroxamsäure zu gewinnen, so erhält man eine Lösung, die zwar alle Reaktionen der Hydroxamsäuren gibt, aber beim Eindunsten eine hygroskopische, zähe, nicht krystallisierte Masse zurücklässt. Offenbar war eine Zersetzung der Hydroxamsäure eingetreten. Um das zu verhindern, suspendierte ich das Kupfersalz in Pyridin und versetzte unter Eiskühlung mit Benzoychlorid. Nachdem die Flüssigkeit Zimmertemperatur

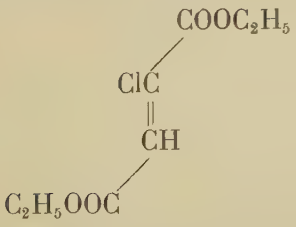
angenommen, goss ich sie auf Eis, wobei nur Benzoesäureanhydrid gewonnen wurde.

Chlorfumarsäurechlorid.



wurde dargestellt nach Perkin[1]) aus Weinsäure und Phosphorpentachlorid. Dabei zeigte es sich, dass das erhaltene Säurechlorid noch sehr stark verunreinigt war mit Phosphorchloriden, welche auch bei mehrmals wiederholter Destillation im Vakuum nicht ganz zu entfernen waren. Ausserdem trat bei der Destillation gegen Ende fast jedesmal eine Verkohlung ein. Ich versuchte daher, die Phosphorchloride durch Ausschütteln des Säurechlorides mit Wasser zu entfernen, was gut geht, wenn man dafür sorgt, dass keine Erwärmung eintreten kann. Da Chlorfumarsäurechlorid mit Wasser nicht mischbar ist, so ist der Verlust durch Verseifung nicht gross. Die so gewaschene Substanz wurde zuerst mit Chlorcalzium, dann mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Aus 76 g Weinsäure und 500 g Phosphorpentachlorid erhält man zirka 40 g reines Chlorfumarsäurechlorid.

Chlorfumarsäureaethylester.

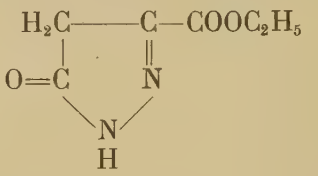


wurde hergestellt nach Claus[2]) durch Eintropfen von Alkohol in rohes Chlorfumarsäurechlorid. Aus 38 g Weinsäure,

[1]) Soc. **53,** 696 [1888].
[2]) A **191,** 80 [1878].

250 g Phosphorpentachlorid erhält man 42 g reinen Ester vom Siedepunkt 235°. Derselbe ist leicht flüchtig und sein Dampf greift die Augen stark an.

Pyrazolon-3-carbonsäureaethylester.



a) Zwei Moleküle Hydrazinhydrat (= 2,0 g) und ein Molekül Chlorfumarsäureaethylester (= 4,0 g) wurden in je 15 ccm absolutem Alkohol gelöst, und die Lösungen unter Kühlung mit Eis ineinander gegossen. Nach einiger Zeit tritt Gasentwicklung auf, das Reaktionsgemisch trübt sich und es krystallisiert reichlich Hydrazinchlorhydrat aus. Nach 24 Stunden saugte ich ab und liess die alkoholische Lösung verdunsten, wobei eine klebrige Masse zurückblieb, welche mit Wasser gewaschen rein weissen Pyrazolon-3-carbonsäureester lieferte vom Schmelzpunkt 178°.

b) Vier Moleküle Hydrazinhydrat und ein Molekül Chlorfumarsäureaethylester werden in je 10 ccm Eisessig gelöst und die Mischung eine halbe Stunde am Rückfluss gekocht. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs auf $^1/_4$ seines Volums lässt man abkühlen und verdünnt mit viel Wasser. Es fällt rein weisser Pyrazolon-3-carbonsäureaethylester, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 178° zeigt. Die Analyse ergab:

I. 9,490 mgr. Substanz:	16,160 mgr. CO_2	4,545 mgr. H_2O	
II. 9,970 „ „	16,920 „ CO_2	4,630 „ H_2O	
III. 5,060 „ „	0,810 cm^3N, 727,5 mm	19,5°	
IV. 6,860 „ „	1,127 cm^3N, 721,0 mm	21,5°	
für $C_6H_8O_3N_2$ berechnet:	C 46,15 %	H 5,13 %	N 17,95 %
gefunden: I.	46,45 %	5,36 %	—
II.	46,30 %	5,20 %	—
III.	—	—	17,88 %
IV.	—	—	18,06 %

Hydrazinhydrat und Chlorfumarsäurechlorid.

1,6 g Hydrazinhydrat (85 %) werden in 10 ccm eines Gemisches aus 1 Raumteil Wasser und 4 Raumteilen Eisessig gelöst und unter Rühren in eine Lösung von 2 g Chlorfumarsäurechlorid in 10 ccm derselben Essigsäure eingetragen. Die Flüssigkeit färbt sich schwach gelb und erwärmt sich. Man erhitzt nun noch einige Minuten bis zum Kochen und lässt das Ganze mehrere Stunden an einem kühlen Orte stehen. Es scheidet sich ganz allmählich (vergleiche später) eine dunkelgelbe, sehr schöne Krystallmasse aus; manchmal ist es notwendig, die Gefässwände zu reiben. Ausbeute 1 g. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit wenig absolutem Alkohol gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Sie sind löslich in heissem Methylalkohol, ebenso in heissem Wasser, verändern sich jedoch rasch, indem die Farbe heller wird und der Schmelzpunkt von 218° rasch auf über 360° ansteigt. Das mit Alkohol gewaschene Rohprodukt vom Schmelzpunkt 218° reduziert Fehlingsche Lösung sofort, ebenso ammoniakalisches Silber. Die Analyse ergibt nur ungefähr stimmende Werte; leider konnte der Körper nicht umkrystallisiert werden, weil er sich zu leicht zersetzte, ausserdem wurde er nur zweimal in genügender Menge erhalten, während bei den übrigen Darstellungsversuchen direkt die weiter unten beschriebene Hydrazidsäure sich bildete.

0,1313 g Substanz: CO_2: 0,1136 g H_2O: 0,0507
0,1454 g „ N 26,3 ccm (732 mm 16°)
berechnet für $C_8H_{14}O_6N_6Cl_2 \cdot 2H_2O$:
C: 24,10 H: 4,54 N: 21,15
gefunden: C: 23,60 H: 4,30 N: 20,60

Löst man das obige Salz in Alkalien oder Ammoniak, so erhält man eine dunkelgelbe Lösung, aus welcher Mineralsäuren einen nur schwach gelben Körper ausfällen, der in sehr verdünnter Lösung manchmal auch erst nach einiger Zeit erscheint. Ich filtrierte ab und wusch mehrmals mit Wasser und Alkohol nach. Dieser Körper reduziert Fehlingsche Lösung nicht und ammoniakalische Silberlösung erst in der Wärme. Sein Schmelzpunkt ist höher als 360° und

nicht scharf. Er ist in allen Lösungsmitteln ausser Alkalien unlöslich, in letzteren mit tief dunkelgelber Farbe. Nach der Analyse ist es das im theoretischen Teil Seite 19 erwähnte dimolekulare Halbhydrazid.

$HOOC—CH=CCl—CO—NH—NH—CO—CCl=CH—COOH$

0,1160 g Substanz CO_2: 0,1354 g H_2O: 0,0350
0,2064 g „ N: 18,50 ccm (730 mm 21°)
0,2711 g „ AgCl: 0,2581 g
berechnet für: $C_8H_6O_6N_2Cl_2$:
C: 32,32 % H: 2,02 % N: 9,43 % Cl: 23,85 %
gef.: C: 31,90 % H: 3,37 % N: 10,02 % Cl: 23,58 %

Dibenzoylchloraethylen.

4 g Chlorfumarsäurechlorid werden in 20 ccm Benzol gelöst und in ein Gemisch von 30 ccm Schwefelkohlenstoff und 5 g frisch dargestelltes Aluminiumchlorid eingetropft. Nach etwa einer Stunde wird vorsichtig auf 50° erwärmt. Nach weiteren zwei Stunden wird die Entwicklung von Chlorwasserstoff träge, die Reaktion ist vollendet. Die braune Flüssigkeit wird nun an der Pumpe bis auf ein kleines Volumen abgesaugt und im Exsikkator ganz eingetrocknet. Es entsteht eine braune bis schwarze Kruste, welche mit viel Eiswasser zerlegt und ausgeaethert wird. Aus der aetherischen Lösung erhält man nach dem Verdunsten einen weissen krystallinischen Körper, das rohe Dibenzoylchloraethylen. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus einem Gemisch von drei Viertel Methylalkohol und ein Viertel Wasser erhält man es ganz rein als weisse, schöne Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 73,5°. Die Analyse ergab:

0,0579 g Substanz: CO_2: 0,1505 g H_2O: 0,0214 g
0,0704 g „ AgCl: 0,0369 g
berechnet für: $C_{16}H_{11}O_2Cl$:
C: 71,05 % H: 4,06 % Cl: 13,12 %
gefunden: C: 71,00 % H: 4,13 % Cl: 12,95 %

Zusammenstellung der Resultate.

Als Ausgangsmaterialien wurden verwendet:
Dibrommaleinsäure,
Dibrommaleinsäureanhydrid,
Dibrommaleinsäureimid,
Dibrommaleinsäuremonoaethylester,
Dibrommaleinsäurediaethylester,
Chlorfumarsäurechlorid und
Chlorfumarsäurediaethylester,
deren Darstellungsmethoden teils etwas abgeändert, teils neu ausgearbeitet wurden.

Neu dargestellt und nach Verhalten und Eigenschaften beschrieben wurden folgende Körper:
Dibrommaleinsäurediamid,
Dibrommaleinhydrazidsäure in Form ihres Hydrazinsalzes,
Dibrommaleinsäureringhydrazid, von welchem ausserdem noch folgende Derivate dargestellt wurden:
das Monoammonsalz,
das Mono- und Di-Silbersalz,
das Baryumsalz,
die Acethylverbindung,
die Aethylverbindung nebst ihrem Silbersalz.
Ferner:
Dibrommaleinsaures Aethylendiamin,
Dibrommaleindihydroxamsäure in Form ihres Natrium- und Kupfersalzes.
Ausserdem noch:
Chlorfumarylhalbhydrazid aus Chlorfumarsäurechlorid und Hydrazin und
Chlordibenzoylaethylen aus Chlorfumarylchlorid und Benzol nach Friedel-Crafts.

Reaktionen wurden folgende ausgeführt:
Abbauversuche nach Hofmann mit Dibrommaleinsäureimid und Dibrommaleinsäurediamid.

Studien über die Möglichkeit eines Curtius'schen Abbaues der Dibrommaleinsäure; Untersuchung der Hydrazinderivate derselben. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Dibrommaleinsäureanhydrid und Dibrommaleinsäureester. Darstellung verschiedener Salze des Ringhydrazides. Reaktion des neutralen Silbersalzes des Ringhydrazides mit Jodaethyl und Dibromorthoxylol. Oxydation des Ringhydrazides nach verschiedenen Methoden. Abspaltung von Brom aus dem Ringhydrazid.

Einwirkung von Aethylendiamin auf Dibrommaleinsäureanhydrid.

Ausdehnung der Abbauversuche nach Curtius auf die Chlorfumarsäure; Studien über ihre Hydrazinderivate. Reaktion von Chlorfumarsäureaethylester mit Hydrazinhydrat; Bildung von Pyrazolonderivaten. Reaktion von Chlorfumarsäurechlorid mit Hydrazinhydrat. Friedel-Crafts'sche Reaktion, ausgeführt mit Chlorfumarsäurechlorid und Benzol zur Gewinnung des Dibenzoylchloraethylens. Reaktion des Dibrommaleinsäureesters mit Hydroxylamin; Darstellung von Salzen der Dibrommaleindihydroxamsäure und Versuche zur Gewinnung und zum Abbau der freien Säure.

Nachweis einer chinoiden Natur beim Dibenzoylchloraethylen.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Karl Heinrich Sylvan Hartmann von Aarau, am 31. Dez. 1891 in Zürich als Sohn des Herrn Carl Hartmann, Oberförster in Stein am Rhein und seiner Gattin Emma Blattmann.

Meine Mittelschulbildung genoss ich an der Kantonsschule in Schaffhausen, allwo ich im April 1906 eintrat und im September 1910 das Zeugnis der Reife erwarb.

Zunächst bezog ich die chemische Abteilung der eidgenössischen technischen Hochschule, blieb da bis zum August 1912, siedelte dann nach der Kaiser Wilhelms-Universität zu Strassburg über, wo ich im Dezember 1913 das chemische Verbandsexamen bestand.

Im Frühjahr 1914 besuchte ich Militärschulen, wurde dabei vom Kriege überrascht, setzte aber meine Studien, vielfach durch lange Dienste unterbrochen, in Strassburg fort. Ich besuchte dort das Sommersemester 1915, das Sommersemester 1916, an dessen Schluss ich das Doktorandum bestand. Im Wintersemester 1916 begann ich meine Dissertation. Während des ganzen Jahres 1917 bis zum März 1918 leistete ich Militärdienst. Im Sommersemester 1918 ging ich wieder nach Strassburg zur Fortsetzung meiner Arbeit, musste jedoch vor Beendigung derselben im November wegen der politischen Ereignisse die Stadt verlassen und immatrikulierte mich am 24. Januar 1919 in Basel, wo ich die Arbeit im Dezember 1919 beendete. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Rupe meinen innigsten Dank auszusprechen für die freundliche Aufnahme, die er mir in seinem Laboratorium gewährte.

Meine akademischen Lehrer waren in Zürich: Willstädter, Treadwell, Weiss, Rudio, in Strassburg: Thiele, Wedekind, Weitz, Braun, Knapp, Sartorius von Waltershausen, in Basel: Rupe, Kreis, Michels sowie Herr Dr. Ruggli, unter dessen Leitung obige Arbeit entstand.

Ihnen allen sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.